

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/35917 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: A61K 7/13. (74) Mandataire: FEVRIER, Murielle; L'Oréal, DPI, 6, rue C07D 471/04 // (C07D 471/04, 231:00, 221:00)

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02903

(22) Date de dépôt international:
18 octobre 2000 (18.10.2000)

(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14582 19 novembre 1999 (19.11.1999) FR

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

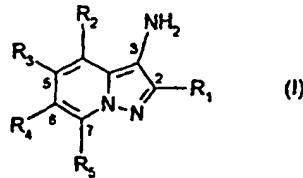
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



(54) Title: COMPOSITIONS FOR DYEING KERATINOUS FIBRES CONTAINING 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINES, DYEING METHOD, NOVEL 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIDINES

(54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINES, PROCEDE DE TEINTURE, NOUVELLES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINES

A1
WO 01/35917 A1



(57) Abstract: The invention concerns novel oxidative compositions for dyeing keratinous fibres comprising at least a 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine of Formula (I), the dyeing method using said composition, novel 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, and the method for preparing them.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I), le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, ainsi que leur procédé de préparation.

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES
CONTENANT DES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINES, PROCEDE DE
TEINTURE, NOUVELLES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIDINES**

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation

5 des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, ainsi que leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés 15 incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Ces composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère de base d'oxydation.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés 25 hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

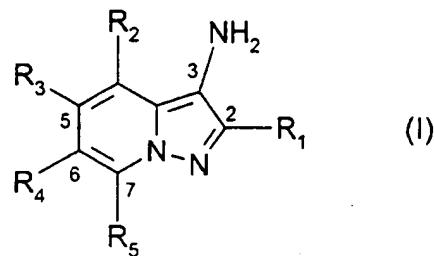
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et 5 être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Il a déjà été proposé, notamment dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, d'utiliser des pyridines telles que la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, comme bases d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

15 La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) définie ci-après, pour partie nouveaux en soi, pouvant convenir pour une utilisation comme base d'oxydation, mais en outre permettant 20 d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes même à pH neutre, et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

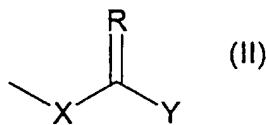
25 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans 30 un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- 5 - R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical $-NHSO_3H$; un radical hydroxyle ; un radical $(C_1-C_4)alkyle$; un radical $(C_1-C_4)alkoxy$; un radical $(C_1-C_4)alkylthio$; mono $(C_1-C_4)alkylamino$; un radical di $(C_1-C_4)alkylamino$ dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont
- 10 liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical phényle ; un radical carbonyle ; un radical alkoxy(C_1-C_4)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical sulfonyle ; un radical $-CO_2H$, un radical $-SO_3H$; un radical $-PO_3H_2$; un radical $-PO_4H_2$; ou un
- 15 groupe de formule (II) suivante :



dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupe NH ou $NH(C_1-C_4)alkyle$, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C_1-C_4 , $(C_1-C_4)alkoxy$, $(C_1-C_4)alkylamino$, ou di $(C_1-C_4)alkylamino$.

20

- Dans les composés de formule (I) ci-dessus, l'expression alkyle utilisée pour les radicaux alkyle ainsi que pour les groupements comportant une partie alkyle, signifie une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, substituée ou non substituée par un ou plusieurs hétérocycles, ou
- 25 par un ou plusieurs groupements phényle ou par un ou plusieurs groupes choisis parmi les atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les

radicaux hydroxyle, alcoxyle, amino, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, sulfonamide, monoalkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)ammonium, ou bien encore par un radical dialkyl(C₁-C₄)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl(C₁-C₄)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

De même, selon l'invention, l'expression alcoxy utilisée pour les radicaux alcoxy ainsi que pour les groupements comportant une partie alcoxy, signifie une chaîne O-carbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 de carbone, substituée ou non substituée par un ou plusieurs groupes choisis parmi les hétérocycles ; les atomes d'halogène tel le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; les radicaux hydroxyle, amino, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, sulfonamide, monoalkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)ammonium, ou bien encore par un radical dialkyl(C₁-C₄)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement dialkyl(C₁-C₄)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

Selon l'invention, on entend par hétérocycle, un cycle aromatique ou non contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; di(C₁-C₄) alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés par un radical (C₁-C₄)alkyle.

Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles :

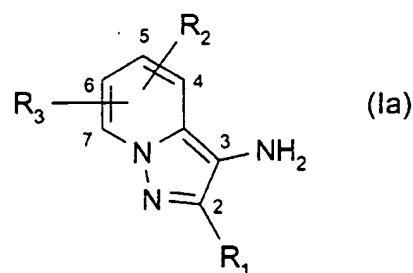
thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole,
 5 imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine,
 diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole,
 benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine,
 aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-iun, et 1-(2-hydroxyéthyl)-
 pyridinium.

10 Selon l'invention, on entend par phényle, un radical phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux cyano, carbonyle, carboxamido, sulfonyle, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-PO_4H_2$, hydroxyle, amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, ou dialkyl(C_1-C_4)amino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent former, conjointement avec l'atome d'azote dudit groupement
 15 dialkyl(C_1-C_4)amino auquel ils sont liés, un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre.

Parmi les groupements de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer les groupement acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate, N-
 20 diméthylcarbamate et les esters.

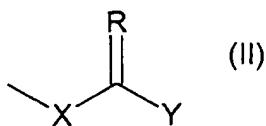
Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on préfère les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines répondant à la sous-formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :

25



dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical -NHSO₃H ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle tel que défini précédemment ; un radical sulfonamide, un radical carbonyle, un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, un radical carboxamido, ou un groupement de formule (II) suivante :



dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- 20 - la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
- la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
- 25 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
- le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
- la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- 30 - la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;

- la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
- la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- 5 - le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;

10 et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Pour leur grande majorité, les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) sont des composés connus dans le domaine pharmaceutique, et sont décrites notamment dans le brevet US 5,457,200. Ces composés peuvent être préparés 15 selon des méthodes de synthèse bien connues dans la littérature et telles que décrites par exemple dans le brevet US 5,457,200.

La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) ci-dessus et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de préférence de 20 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour 25 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, 30 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

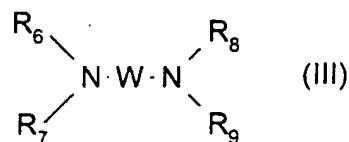
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à 10 l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et 20 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à

modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formule (I).

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation

5 conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylenediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

10 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, 15 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

20 Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus 25 des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylenediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes 30 des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl 5 paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl 10 paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) 15 paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, on préfère tout 20 particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy 25 paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy 30 paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 35 propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylenediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la

N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

20 Parmi les dérivés pyridiniques différents des composés de formule (I) conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la

2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl 5 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 10 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-15 a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 15 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet 20 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 25 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 30 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino

1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles 5 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le 10 cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), (Ia), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention 15 sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants 20 nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs 25 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que 30 par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention 5 ne soient pas, ou实质上 not pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute 10 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les 15 cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de 20 l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition 25 tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on 30 lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

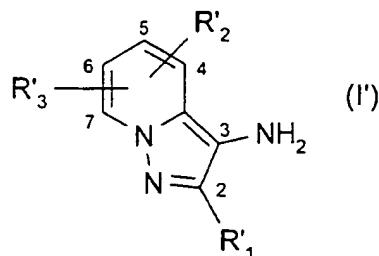
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

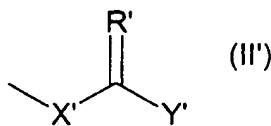
5

Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, répondent à la formule (I') suivante :



10 dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, peuvent former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; ou un groupement de formule (II') suivante :



dans lequel R' représente un atome d'oxygène ou d'azote, X' représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y' représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

- R₂' et R₃', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical nitro ; un hétérocycle ; un radical NHSO₃H ; un radical sulfonamide ; un radical (C₁-C₄)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux

-CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -NHSO₃H, sulfonamide, amino, (C₁-C₄)alkylamino et di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux radicaux alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ; un radical (C₁-C₄)alkylthio substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical (C₁-C₄)alkoxy substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂ ou PO₄H₂, ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux (C₁-C₄)alkyle, ledit ou lesdits radicaux alkyle étant eux-mêmes substitués par un radical amino substitué ou non, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, -NHSO₃H, ou par un hétérocycle ;

15

étant entendu que :

- au moins un des radicaux R'₁ à R'₃ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- les radicaux R'₂ et R'₃ ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;
- 20 - lorsque R'₁ représente un hétérocycle, alors R'₂ et R'₃ sont différents d'un atome d'halogène et d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque R'₁ représente un atome d'hydrogène, et que l'un des radicaux R'₂ ou R'₃ représente également un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R'₂ ou R'₃ est différent d'un radical hydroxyméthyle en position 7 ou d'un radical 25 β-hydroxyéthyle en position 7 ou 5 ;
- lorsque R'₁ représente un radical méthoxy et que l'un des radicaux R'₂ ou R'₃ représente un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R'₂ ou R'₃ est différent d'un atome de chlore.

30 Dans les composés de formule (I') ci-dessus, l'expression hétérocycle signifie un cycle aromatique ou non contenant 5, 6 ou 7 sommets, et de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Ces

hétérocycles peuvent être condensés sur d'autres hétérocycles ou sur un groupement phényle. Ils peuvent être substitués par un atome d'halogène ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; di(C₁-C₄) alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Ces hétérocycles peuvent, en outre, être quaternisés par un radical (C₁-C₄)alkyle.

10 Parmi ces hétérocycles, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles : thiadiazole, triazole, isoxazole, oxazole, azaphosphole, thiazole, isothiazole, imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine, diazépine, oxazépine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole, benzothiazole, morpholine, pipéridine, pipérazine, azétidine, pyrrolidine, 15 aziridine, 3-(2-hydroxyéthyl)benzothiazol-3-ium, et 1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium.

20 Parmi les groupements de formule (II') ci-dessus, on peut notamment citer les groupements acétamide, diméthylurée, O-méthylcarbamate, méthylcarbonate, N-diméthylcarbamate et les esters.

Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') ci-dessus, on peut notamment citer :

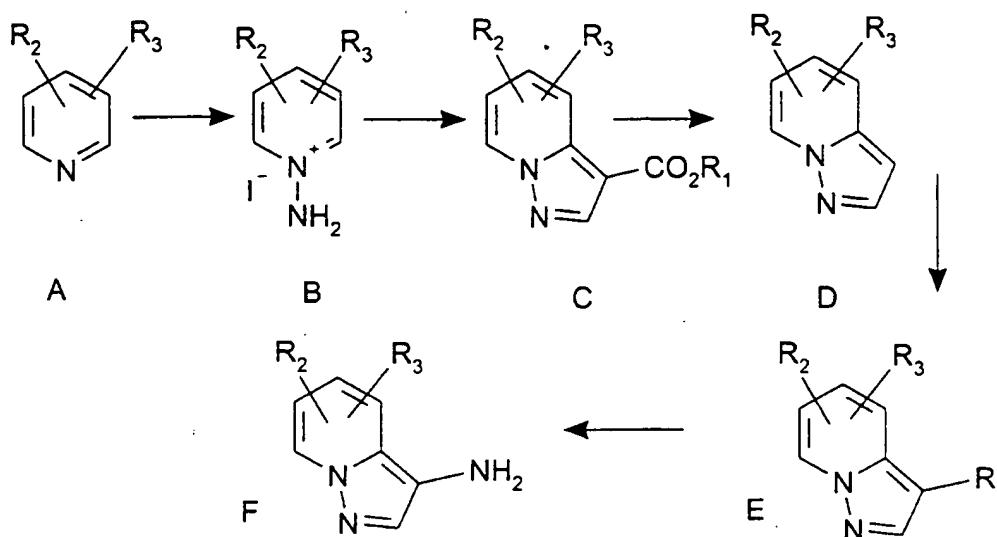
- la 5-pyridin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
25 - le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-méthyl-pyridinium ;
- le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-pyridin-2-yl-méthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-méthyl-30 pyridinium ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;
- la N7-(2-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,7-diamine ;

- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iüm ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iüm ;
- 5 - la N5-(3-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,5-diamine ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iüm ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iüm ;

10 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I') ci-dessus, sont de préférence choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base des composés de formule (I') ci-dessus sont de préférence choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la 15 potasse, l'ammoniaque ou les amines.

Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I') ci-dessus, ainsi que plus généralement les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de 20 formule (I) décrite précédemment, peuvent être préparées selon des méthodes connues et décrites dans la littérature, et par exemple selon le schéma de synthèse suivant :



selon lequel un composé **A** est aminé par exemple avec du $-\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ou du $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Ms}$ (*o*-mésytile sulfonyl hydroxylamine) pour donner un composé **B**, avec transformation du sel de sulfate en sel de iodure. Ces réactions 5 d'amination sont décrites notamment dans J. Org. Chem., 33, (1968), 3766 ; Chem. Pharm. Bull., 22, (1974), 482 ; Tet. Lett., (1972,) 4133 ; Synthesis, (1977), 1 ; ou bien encore dans Bull. Chem. Soc. Jpn, 49, (1976), 1980.

Le composé **C** peut ensuite être obtenu par cyclisation 1-3 dipolaire du 10 composé **B** avec du propiolate de méthyle ou d'éthyle. Cette réaction de cyclisation est décrite dans Liebigs Ann. Chem., (1977), 498 ; Tet. Lett., (1962), 387 ; Arch. Pharm., 321, (1988), 505 ; J. Het. Chem., 18, (1981), 1149 ; Het., 24, (1986), 3411 ; Biorg. Med. Chem. Lett., 3, (1993), 1477.

15 Le composé **C** est transformé en composé **D**, après hydrolyse de l'ester pour donner l'acide correspondant, suivi d'une décarboxylation, voir Liebigs Ann. Chem., 1977, 498; J. Het. Chem., 18, (1981), 1149.

L'introduction d'un radical R désignant un groupe nitro, nitroso ou arylazo à 20 partir du composé **D** pour donner le composé **E** se fait selon des méthodes décrites dans la littérature. La nitration peut par exemple être réalisée avec de l'acide nitrique, de l'acide nitrique mélangé avec de l'acide sulfurique ou de

l'acide nitrique mélangé avec de l'acide acétique. La nitrosation peut par exemple être réalisée avec de l'acide nitreux. L'introduction d'un radical arylazo peut se faire par réaction du sel d'aryldiazonium sur le composé D.

- 5 Ces méthodes sont décrites dans «Nitration Method and Mechanism» G Olah, R. Malhotra, S. Narang, VCH Publishers ; Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, Vol 10/1 et 10/3 ; US 5 457 200 ; J. Heterocycl. Chem., (1974), 11, 223-225.
- 10 Les groupements nitro, nitroso et arylazo sont ensuite réduits pour conduire à un composé F selon des méthodes décrites dans la littérature. La réduction peut par exemple s'effectuer avec du zinc dans l'acide acétique, l'acide acétique glacial et dithionite de sodium, du chlorure d'étain dans un acide, ou bien encore par hydrogénéation catalytique. Voir notamment Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol 10/1 et 10/3 ; US 5,457,200.
- 15

Les pyridines de départ (composés A) ont été décrites ou peuvent être préparées par analogie avec des composés connus. Concernant la préparation de pyridines voir Comprehensive Heterocyclic Chemistry II vol. 5, A. Katritzky, C. Rees, E. Scriven.

On pourra préparer les composés de la formule générale (I) ou (I') substitués en position 2, par analogie avec J. Het. Chem., 1975, 481; Chem. Pharm. Bull, 21, 1973, 2146.

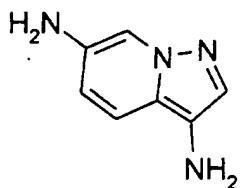
25 L'invention a enfin pour objet l'utilisation des 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyridines de formules (I), (Ia) ou (I'), ainsi que de leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES DE SYNTHESEEXAMPLE 1 : Synthèse du dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine

A une suspension de 11,1 g de chlorure d'étain dans 80 ml d'acide chlorhydrique concentré, ont été ajoutés 0,7 g de 3,4-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine. La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Le pH du milieu réactionnel a été ajusté à 12 par de la soude. La phase aqueuse a été extraite à l'acétate d'éthyle, et la phase organique a été séchée sur sulfate de sodium. La phase organique a été acidifiée avec 3 ml d'éthanol chlorhydrique HCl 2.5N. Le précipité a été filtré. On a obtenu 0,55 g de dichlorhydrate de pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,4-diamine dont l'analyse RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz) (δ ppm) était la suivante :

RMN H1 (DMSO d₆) : 6.82 (d, 1H) ; 6.97 (d, 1H) ; 8.18 (s, 1H) ; 8.36 (d, 1H).

20 EXAMPLE 2 : Synthèse de la 3,6-diamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine

a) Première étape : Préparation de la 3,6-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine par nitration de la pyrazolo-[1,5-a]-pyridine selon J. Heterocycl. Chem., (1974), 11, 223-225.

5 A une solution de 4,5 g de pyrazolo-[1,5-a]-pyridine dans 20 ml d'acide sulfurique concentré, a été ajouté 3,75 ml d'acide nitrique concentré. La réaction a été suivie par chromatographie phase vapeur. Après 4 heures de réaction, on a ajouté 1 ml d'acide nitrique. Le mélange réactionnel a été jeté sur 200 ml de glace, et le précipité a été filtré.

10

Le produit a été obtenu en mélange avec la 3,4-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine et isolé par flash chromatographie sur silice. L'analyse RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz) (δ ppm) était la suivante :

15 RMN H1 (DMSO d6) : 10.15 (d, 1H); 9.16 (s, 1H); 8.50 (dd, 1H); 8.36 (d, 1H).

b) Deuxième étape : Préparation de la pyrazolo-[1,5-a]-pyridine-3,6-diamine

La réduction de la 3,6-dinitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine a été effectuée par du zinc, dans un mélange éthanol/eau.

SM (ionisation chimique à pression atmosphérique) : MH⁺ 149.1.

25

30

EXEMPLES DE TEINTURE

EXEMPLES 1 à 5 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

5

COMPOSITION	1	2	3	4	5
Dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]pyridine (Base d'oxydation de formule (I))	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-	-	-
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-
Chlorhydrate de 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyloxy) benzène (couleur)	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
3-amino phénol (couleur)	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-	-
6-hydroxy indole (couleur)	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g				

(*) Support de teinture commun n°1 :

10	- Alcool éthylique à 96°	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

- Ammoniaque à 20%	10,0	g
- Eau déminéralisée qs	100	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des 5 compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Chacun des mélanges obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été 10 rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	PH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Blond cendré
2	10 ± 0,2	Acajou irisé
3	10 ± 0,2	Violine
4	10 ± 0,2	Doré cuivré
5	10 ± 0,2	Cendré légèrement violacé

15

EXEMPLES 6 à 10 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

20

COMPOSITION	6	7	8	9	10

Dichlorhydrate de 3,4-diamino-pyrazolo-[1,5-a]pyridine (Base d'oxydation de formule (I))	3.10^{-3} mole	-	-	-	-
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	3.10^{-3} mole	3.10^{-3} mole	3.10^{-3} mole	-
Chlorhydrate de 2-acétylarnino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	-	3.10^{-3} mole
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène (couleur)	3.10^{-3} mole	-	3.10^{-3} mole	-	3.10^{-3} mole
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (couleur)	-	3.10^{-3} mole	-	-	-
6-hydroxy indole (couleur)	-	-	-	3.10^{-3} mole	-
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g				

(**) Support de teinture commun n°2 :

5 - Ethanol à 96° 18 g
 - Tampon K₂HPO₄ /KH₂PO₄ (1,5 M / 1 M) 10 g
 - Métabisulfite de sodium 0,68 g
 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanents à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite

été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

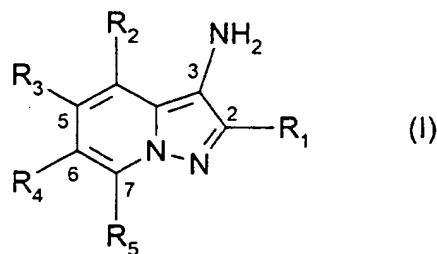
Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

5

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
6	5,7 ± 0,2	Cendré légèrement mat
7	5,7 ± 0,2	Doré cuivré
8	5,7 ± 0,2	Irisé violine
9	5,7 ± 0,2	Doré acajou
10	5,7 ± 0,2	Cendré très légèrement irisé

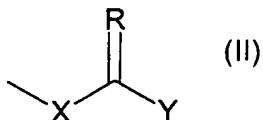
REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins 5 une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :



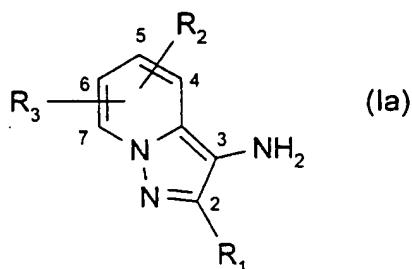
10 dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical -NHSO₃H ; un radical hydroxyle ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; mono(C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux 15 groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical nitro ; un radical phényle ; un radical carbonyle ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical carboxamido ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical sulfonyle ; un 20 radical -CO₂H, un radical -SO₃H ; un radical -PO₃H₂ ; un radical -PO₄H₂; ou un groupe de formule (II) suivante :



dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupe NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

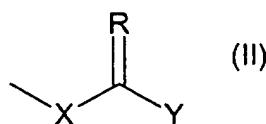
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de sous-formule (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



5

dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical -NHSO₃H ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle peuvent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; un radical sulfonamide, un radical carbonyle, un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, un radical carboxamido, ou un groupement de formule (II) suivante :



dans lequel R représente un atome d'oxygène ou d'azote, X représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]pyridines de formule (I) sont choisies parmi :

- la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- 25 - la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ;
- la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;

- l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ;
- la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ;
- le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ;
- 5 - le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ;
- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ;
- la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ;
- 10 - la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ;
- la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- 15 - la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ;
- la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;

et leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi

les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.
8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I) telle que définie à la revendication 1.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

5

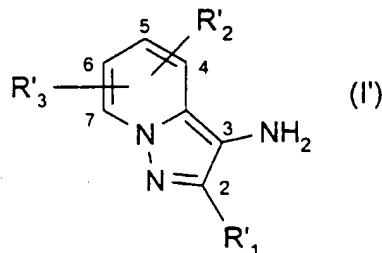
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates et par le fait que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

15 20 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

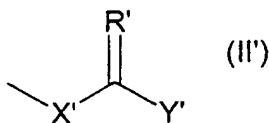
25 16. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

17. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



5 dans laquelle :

- R'₁ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un radical hydroxyle ; (C₁-C₄)alkyle ; un radical (C₁-C₄)alkylthio ; un radical (C₁-C₄)alkoxy ; un radical amino ; un radical (C₁-C₄)alkylamino ; un radical di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux groupements alkyle, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, peuvent former un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un hétérocycle ; ou un 10 groupement de formule (II') suivante :



15 dans lequel R' représente un atome d'oxygène ou d'azote, X' représente un atome d'oxygène, un groupement NH ou NH(C₁-C₄)alkyle, et Y' représente un radical hydroxyle, amino, alkyle en C₁-C₄, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylamino, ou di(C₁-C₄)alkylamino.

- R'₂ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical nitro ; un hétérocycle ; un radical NHO₃H ; un radical sulfonamide ; un radical (C₁-C₄)alkyle substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -NHO₃H, sulfonamide, amino, (C₁-C₄)alkylamino et di(C₁-C₄)alkylamino dans lequel les deux radicaux alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs 20 radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -NHO₃H, sulfonamide, amino, (C₁-C₄)alkylamino et di(C₁-C₄)alkylamino dans 25 lequel les deux radicaux alkyle peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pouvant être interrompu par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents et choisis parmi les hétérocycles, les radicaux -CO₂H, -SO₃H, -PO₃H₂, -PO₄H₂, hydroxyle, tri(C₁-C₄)alkylammonium, -NHO₃H, sulfonamide, amino, (C₁-C₄)alkylamino et di(C₁-C₄)alkylamino dans

atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ; un radical (C_1 - C_4)alkylthio substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ ou PO_4H_2 , ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical (C_1 - C_4)alkoxy substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino substitué ou non, ou par un ou plusieurs groupements $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ ou PO_4H_2 , ou par un ou plusieurs hétérocycles ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux (C_1 - C_4)alkyle, ledit ou lesdits radicaux alkyle étant eux-mêmes substitués par un radical amino substitué ou non, tri(C_1 - C_4)alkylammonium, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-PO_4H_2$, $-NHSO_3H$, ou par un hétérocycle ;

étant entendu que :

- au moins un des radicaux R'_1 à R'_3 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- les radicaux R'_2 et R'_3 ne peuvent représenter simultanément un atome d'hydrogène ;
- lorsque R'_1 représente un hétérocycle, alors R'_2 et R'_3 sont différents d'un atome d'halogène et d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque R'_1 représente un atome d'hydrogène, et que l'un des radicaux R'_2 ou R'_3 représente également un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R'_2 ou R'_3 est différent d'un radical hydroxyméthyle en position 7 ou d'un radical β -hydroxyéthyle en position 7 ou 5 ;
- lorsque R'_1 représente un radical méthoxy et que l'un des radicaux R'_2 ou R'_3 représente un atome d'hydrogène, alors l'autre radical R'_2 ou R'_3 est différent d'un atome de chlore.

25

18. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines de formule (I') selon la revendication 17, caractérisées par le fait qu'elles sont choisies parmi :

- la 5-pyridin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ;
- le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-méthyl-pyridinium ;
- 30 - le 4-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;

- le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-pyridin-2-yl-méthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-méthyl-pyridinium ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-hydroxyméthyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-pyridinium ;
- la N7-(2-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,7-diamine ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
- le 3-[2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iun ;
- la N5-(3-imidazo-1-yl-propyl)-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3,5-diamine ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
- le 3-[3-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-iun ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

19. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines selon la revendication 17 ou 18, caractérisées par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates et par le fait que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

20. Utilisation des 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyridines de formules (I), (Ia) et (I'), telles que définies à l'une quelconques des revendications 1 à 3, et 17 à 19, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatinal Application No
PCT/FR 00/02903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 C07D471/04 // (C07D471/04, 231:00, 221:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 234 818 A (FREY GUENTER ET AL) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application column 17, line 50 -column 18, line 10; examples 1,3,14,17-19,23-26,29-32 ---	17
A	FR 2 771 631 A (OREAL) 4 June 1999 (1999-06-04) claim 1 ---	1
A	US 5 980 585 A (FADLI AZIZ ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) claim 1 ---	1
A	US 3 536 436 A (LANGE FRITZ-WALTER) 27 October 1970 (1970-10-27) cited in the application claim 1 ---	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 March 2001

10/04/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. nat Application No
 PCT/FR 00/02903

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 904 769 A (OREAL) 31 March 1999 (1999-03-31) claim 1 ---	1
A	EP 0 030 680 A (HENKEL KGAA) 24 June 1981 (1981-06-24) claim 1 ---	1
A	EP 0 299 209 A (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO) 18 January 1989 (1989-01-18) page 99, line 10 - line 18 ---	17
A	EP 0 433 855 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 26 June 1991 (1991-06-26) page 40 -page 45 -----	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02903

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5234818	A	10-08-1993	DE 3942357 A AT 154643 T DE 59010727 D EP 0433854 A ES 2104575 T JP 2085490 C JP 6220345 A JP 7116373 B US 5457200 A		27-06-1991 15-07-1997 24-07-1997 26-06-1991 16-10-1997 23-08-1996 09-08-1994 13-12-1995 10-10-1995
FR 2771631	A	04-06-1999	AT 199554 T EP 0926149 A JP 3023098 B JP 11236323 A		15-03-2001 30-06-1999 21-03-2000 31-08-1999
US 5980585	A	09-11-1999	FR 2772267 A EP 0930062 A		18-06-1999 21-07-1999
US 3536436	A	27-10-1970	BE 682661 A DE 1492175 A DE 1142045 B FR 82676 E FR 90633 E FR 1318072 A GB 1153196 A		01-12-1966 12-02-1970 26-06-1964 04-04-1968 10-05-1963 29-05-1969
EP 0904769	A	31-03-1999	FR 2767475 A CA 2243624 A JP 3065295 B JP 11116449 A US 6027538 A		26-02-1999 25-02-1999 17-07-2000 27-04-1999 22-02-2000
EP 0030680	A	24-06-1981	DE 2950032 A AT 4484 T DE 3064658 D DK 489780 A FI 803587 A JP 56092814 A NO 803461 A US 4322212 A		02-07-1981 15-09-1983 29-09-1983 14-06-1981 14-06-1981 27-07-1981 15-06-1981 30-03-1982
EP 0299209	A	18-01-1989	AT 127801 T AU 615913 B AU 1760288 A CN 1031376 A DE 3854454 D DE 3854454 T DK 323688 A ES 2076935 T FI 882813 A GR 3017850 T HU 47110 A, B JP 1045385 A JP 2674099 B MX 11901 A NO 882608 A, B, PT 87700 A, B SU 1795971 A		15-09-1995 17-10-1991 15-12-1988 01-03-1989 19-10-1995 15-02-1996 16-12-1988 16-11-1995 16-12-1988 31-01-1996 30-01-1989 17-02-1989 05-11-1997 01-11-1993 16-12-1988 01-07-1988 15-02-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No

PCT/FR 00/02903

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 A61K7/13 C07D471/04 // (C07D471/04, 231:00, 221:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 234 818 A (FREY GUENTER ET AL) 10 août 1993 (1993-08-10) cité dans la demande colonne 17, ligne 50 -colonne 18, ligne 10; exemples 1,3,14,17-19,23-26,29-32 ---	17
A	FR 2 771 631 A (OREAL) 4 juin 1999 (1999-06-04) revendication 1 ---	1
A	US 5 980 585 A (FADLI AZIZ ET AL) 9 novembre 1999 (1999-11-09) revendication 1 ---	1
A	US 3 536 436 A (LANGE FRITZ-WALTER) 27 octobre 1970 (1970-10-27) cité dans la demande revendication 1 ---	1
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema.	Internationale No
PCT/FR 00/02903	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 904 769 A (OREAL) 31 mars 1999 (1999-03-31) revendication 1 ---	1
A	EP 0 030 680 A (HENKEL KGAA) 24 juin 1981 (1981-06-24) revendication 1 ---	1
A	EP 0 299 209 A (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO) 18 janvier 1989 (1989-01-18) page 99, ligne 10 - ligne 18 ---	17
A	EP 0 433 855 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 26 juin 1991 (1991-06-26) page 40 -page 45 -----	17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deme	Internationale No
PCT/FR 00/02903	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5234818 A	10-08-1993	DE 3942357 A AT 154643 T DE 59010727 D EP 0433854 A ES 2104575 T JP 2085490 C JP 6220345 A JP 7116373 B US 5457200 A	27-06-1991 15-07-1997 24-07-1997 26-06-1991 16-10-1997 23-08-1996 09-08-1994 13-12-1995 10-10-1995
FR 2771631 A	04-06-1999	AT 199554 T EP 0926149 A JP 3023098 B JP 11236323 A	15-03-2001 30-06-1999 21-03-2000 31-08-1999
US 5980585 A	09-11-1999	FR 2772267 A EP 0930062 A	18-06-1999 21-07-1999
US 3536436 A	27-10-1970	BE 682661 A DE 1492175 A DE 1142045 B FR 82676 E FR 90633 E FR 1318072 A GB 1153196 A	01-12-1966 12-02-1970 26-06-1964 04-04-1968 10-05-1963 29-05-1969
EP 0904769 A	31-03-1999	FR 2767475 A CA 2243624 A JP 3065295 B JP 11116449 A US 6027538 A	26-02-1999 25-02-1999 17-07-2000 27-04-1999 22-02-2000
EP 0030680 A	24-06-1981	DE 2950032 A AT 4484 T DE 3064658 D DK 489780 A FI 803587 A JP 56092814 A NO 803461 A US 4322212 A	02-07-1981 15-09-1983 29-09-1983 14-06-1981 14-06-1981 27-07-1981 15-06-1981 30-03-1982
EP 0299209 A	18-01-1989	AT 127801 T AU 615913 B AU 1760288 A CN 1031376 A DE 3854454 D DE 3854454 T DK 323688 A ES 2076935 T FI 882813 A GR 3017850 T HU 47110 A, B JP 1045385 A JP 2674099 B MX 11901 A NO 882608 A, B, PT 87700 A, B SU 1795971 A	15-09-1995 17-10-1991 15-12-1988 01-03-1989 19-10-1995 15-02-1996 16-12-1988 16-11-1995 16-12-1988 31-01-1996 30-01-1989 17-02-1989 05-11-1997 01-11-1993 16-12-1988 01-07-1988 15-02-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale N°

PCT/FR 00/02903

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0299209 A		US 4925849 A US 4994453 A US 5087629 A US 5102878 A US 5102869 A US 5179103 A US 5296490 A ZA 8803894 A	15-05-1990 19-02-1991 11-02-1992 07-04-1992 07-04-1992 12-01-1993 22-03-1994 29-03-1989
EP 0433855 A	26-06-1991	DE 3942355 A AT 199559 T JP 2654355 B JP 7179463 A JP 2534401 B JP 4305593 A US 5525480 A US 5334505 A	27-06-1991 15-03-2001 17-09-1997 18-07-1995 18-09-1996 28-10-1992 11-06-1996 02-08-1994